

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019379

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-435723
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

14.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

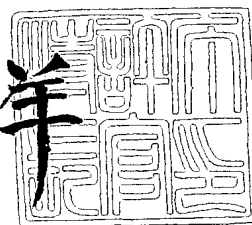
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 7 2 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 5 7 2 3]

出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 4 2 3 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 BS-223
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 3/14
C04B 35/626
H01L 21/205

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術
センター内
【氏名】 小高 文雄

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術
センター内
【氏名】 篠ヶ谷 利和

【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】
【識別番号】 100083806
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 秀和

【選任した代理人】
【識別番号】 100068342
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】
【識別番号】 100100712
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】
【識別番号】 100087365
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】
【識別番号】 100100929
【弁理士】
【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100095500
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100101247
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】
【識別番号】 100098327
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110473

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、
炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解・分散して得られるスラリー状の混合粉体を成型型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、
得られたグリーン体を真空雰囲気下 $550^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ まで昇温する第1の加熱工程と

、さらに N_2 ガス雰囲気下で温度 $1500^{\circ}\text{C} \sim 1950^{\circ}\text{C}$ まで昇温した後、前記 N_2 ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する N_2 含量が 500 ppm 以上であるヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 2】

前記第2の加熱工程において、 N_2 ガス雰囲気下で温度 $1700^{\circ}\text{C} \sim 1950^{\circ}\text{C}$ まで昇温する請求項 1 記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 3】

前記第2の加熱工程において、 N_2 ガス雰囲気下の前記温度保持時間が $0.5 \sim 8$ 時間である請求項 2 記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 4】

前記第2の加熱工程において、 N_2 ガス雰囲気下の圧力が $0.5 \text{ kg/m}^2 \sim 0.2 \text{ kg/m}^2$ である請求項 3 記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 5】

ヒータ用炭化ケイ素焼結体の空隙率は $1 \text{ 体積}\% \sim 32 \text{ 体積}\%$ である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 6】

ヒータ用炭化ケイ素焼結体の N_2 含量は $500 \text{ ppm} \sim 1200 \text{ ppm}$ である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 7】

ヒータ用炭化ケイ素焼結体の 100°C における抵抗は $0.02 \Omega \text{ cm} \sim 0.06 \Omega \text{ cm}$ である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 8】

ヒータ用炭化ケイ素焼結体の 100°C における抵抗を A とし、 1000°C における抵抗を B とした際に、 $B/A = 0.2 \sim 2$ である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

炭化ケイ素焼結体から構成されたヒータは、使用可能雰囲気が制限されずしかも急速昇温・降温特性に優れている。そのため、半導体ウェハの各種熱処理用ヒータとして提案されている。

【0 0 0 3】

ところが、この炭化ケイ素焼結体は機械的強度が高く、一般に押し出し成形されるため複雑形状に加工することが困難である。この問題に対して炭化ケイ素焼結体を鋳込み成形品とすることで加工上の問題は改善されるに至った（例えば、特許文献 1 参照。）。

【特許文献 1】 特開平 1 1 - 6 7 4 2 7 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

しかしながら、前述の炭化ケイ素焼結体は抵抗に温度依存性がありヒータ用部品としての使用が制限されていた。そのため温度依存性の小さいヒータ用部品としての炭化ケイ素焼結体及びそれらの製造方法が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本発明は以下の内容に関する。

(1) ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解・分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、

得られたグリーン体を真空雰囲気下 5 5 0 °C ~ 6 5 0 °C まで昇温する第 1 の加熱工程と、さらに N₂ ガス雰囲気下で温度 1 5 0 0 °C ~ 1 9 5 0 °C まで昇温した後、N₂ ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第 2 の加熱工程と、を有する N₂ 含量が 5 0 0 p p m 以上であるヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0 0 0 6】

(2) 第 2 の加熱工程において、N₂ ガス雰囲気下で温度 1 7 0 0 °C ~ 1 9 5 0 °C まで昇温する前述の (1) 記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0 0 0 7】

(3) 第 2 の加熱工程において、N₂ ガス雰囲気下の前記温度保持時間が 0 . 5 ~ 8 時間である前述の (2) 記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0 0 0 8】

(4) 第 2 の加熱工程において、N₂ ガス雰囲気下の圧力が - 0 . 5 k g / m² ~ 0 . 2 k g / m² である前述の (3) 記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0 0 0 9】

(5) ヒータ用炭化ケイ素焼結体の空隙率は 1 体積 % ~ 3 2 体積 % ある前述の (1) ~ (4) のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0 0 1 0】

(6) ヒータ用炭化ケイ素焼結体の N₂ 含量は 5 0 0 p p m ~ 1 2 0 0 p p m である前述の (1) ~ (5) のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0 0 1 1】

(7) ヒータ用炭化ケイ素焼結体の 1 0 0 °C における抵抗は 0 . 0 2 Ω c m ~ 0 . 0 6 Ω c m である前述の (1) ~ (6) のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【0012】

(8) ヒータ用炭化ケイ素焼結体の100℃における抵抗をAとし、1000℃における抵抗をBとした際に、 $B/A=0.2\sim2$ である前述の(1)～(7)のいずれかに記載のヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、温度依存性の小さいヒータ用炭化ケイ素焼結体を得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明者らは鋭意研究の結果、炭化ケイ素焼結体を多孔体とすることで温度依存性の問題が解決されることを見出した。以下本発明について実施形態を挙げて説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されない。

【0015】

〔炭化ケイ素焼結体の製造方法に用いられる成分〕

まず、本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法に用いられる成分について説明する。

(炭化ケイ素粉末)

炭化ケイ素粉末として、 α 型、 β 型、非晶質あるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素を用いることができる。炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、 $0.01\mu\text{m}\sim10\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは、 $0.05\mu\text{m}\sim5\mu\text{m}$ である。粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが困難となりやすく、 $10\mu\text{m}$ を超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため好ましくない。

【0016】

高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後に得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

【0017】

前述のケイ素化合物を含むケイ素源（以下、「ケイ素源」という。）として、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラ）及びテトラアルコキシシランの重合体を用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からは、エトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前述の反応焼結法において酸化ケイ素とは、 SiO_2 の他、シリカゲル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0018】

これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

【0019】

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

【0020】

反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が発生する。この生成に生成するSiOガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適當でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0~2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.55以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は結晶成長を抑制する効果を持つため、得ようとする結晶成長サイズに応じてC/Si比を適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前述のC/Si比の範囲に限定するものではない。

【0021】

以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法が挙げられる。即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と；得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持し、該温度の保持中に、2000℃~2100℃の温度において5~20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程と；を含み、前述の2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以下である炭化ケイ素粉末を得る高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前述の粒度に適合するように処理することが好ましい。

【0022】

炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

【0023】

(炭素源)

炭素源として用いられる物質は、炭素を分子内に含有し、加熱により炭素を残留する高純度有機化合物であることが好ましい。具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらはケイ素源と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性あるいは熱融解性のよう加熱することにより軟化するものあるいは液状となるものが主に用いられる。なかでも、レゾール型フェノール樹脂やノボラック型フェノール樹脂が好適である。特に、レゾール型フェノール樹脂が好適に使用される。

【0024】

〔ヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法〕

本発明の実施形態にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法は、(1)炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解・分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(2)得られたグリーン体を真空雰囲気下550℃～650℃まで昇温する第1の加熱工程と、(3)さらにN₂ガス雰囲気下で温度1500℃～1950℃まで昇温した後、そのN₂ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する。以下、工程毎に詳細に説明する。

【0025】

(1) グリーン体を得る工程について

まず、炭化ケイ素粉末と消泡剤を溶媒中に溶解又は分散させてスラリー状の混合粉体を製造する。次に、ミキサー、遊星ボールミルなどの攪拌混合手段を用いて、6時間～48時間、特に12時間～24時間に渡って攪拌混合を行う。攪拌混合が十分に行われていないと、グリーン体中に気孔が均一分散されなくなるからである。そして、得られたスラリー状の混合粉体を鋳込み成形用型に流し込む。その後、放置、脱型した後、40℃～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去する。このようにして規定寸法のグリーン体、即ちスラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体を得られる。

【0026】

ここで、炭化ケイ素粉末としては前述の炭化ケイ素粉末が挙げられる。溶媒としては、水、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。溶媒としては不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。消泡剤としてはシリコーン消泡剤等が挙げられる。また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する際に有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコールウレタン樹脂（例えば水溶性ポリウレタン）等が好適に用いられる。

【0027】

(2) 第1の加熱工程について

得られたグリーン体を真空雰囲気下550℃～650℃まで約2時間程度かけて昇温する。加熱温度が550℃未満だと脱脂が不十分になる。また脱脂は650℃前後で終了する。そのため、前述の加熱温度範囲内の一定の温度で加熱する。昇温速度は、配合物中のバインダーの急激な熱分解による爆裂を防止するため300℃/1hr以下とする。そして、一定の温度に達した後、真空雰囲気下その温度条件に30分間保持することで仮焼体を得られる。

【0028】

(3) 第2の加熱工程について

次に、得られた仮焼体を、N₂ガス雰囲気下で温度1500℃～1950℃まで昇温する。加熱温度が1500℃～1950℃の範囲から外れると強度が低下する。そのため、この温度範囲内の一定の温度まで加熱する。その際、強度が増加する観点からは、加熱温度を1700℃～1950℃とすることが好ましい。そして、一定の温度に達した後、N₂ガス雰囲気下その温度条件に0.5～8時間保持する。同じ加熱温度であれば、(a)保持時間を長くする、(b)圧力(atm)を高くする、の少なくともいずれか一方の条件に設定することで炭化ケイ素焼結体中の窒素量が増加する。以上の工程によりヒータ用炭化ケイ素焼結体を得られる。

【0029】

〔ヒータ用炭化ケイ素焼結体〕

以上の製造方法により得られた本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は、空隙率が1%～32%、好ましくは5%～29%である。また100℃における抵抗が0.02Ωcm～0.06Ωcm、好ましくは0.03Ωcm～0.05Ωcmであり、100℃における抵抗をAとし、1000℃における抵抗をBとした際に、B/A=0.

2～2である。このような物性を有することから温度依存性の問題が大幅に改善される。さらに本発明の実施形態のN₂含量は500ppm以上、好ましくは500ppm～1200ppm、より好ましくは550ppm～900ppmである。そのため、導電性を有することから放電加工法により複雑形状に加工可能である。例えばヒータは、円柱状試料（焼結体）を形成しこれを径方向にスライス加工し、その後成形体に螺旋状や同心円状の溝を形成することにより製造される。

【0030】

さらに、本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は、高純度、高密度、高靱性の特性を備える。例えば密度が1.8g/cm³以上であり、平均粒径が2μm～8μmの主として等方状のケイ素粒子が均一に分散している構造を有する。そのため、密度等のバラツキが小さい構造部材としても使用できる。一般に、焼結体の密度が1.8g/cm³未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大して汚染性が悪化することが報告されている。このことからすると、本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は良好な力学的特性と電気的特性を有するものといえる。

【0031】

また、本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体の不純物の総含有量は、10ppm未満、好ましくは5ppm未満、より好ましくは3ppm未満、さらに好ましくは1ppm未満である。半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、非金属系焼結助剤と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれるケイ素、炭素、酸素以外の不純物の総含有量を1ppm未満にすることができる。本発明の実施形態で得られるヒータ用炭化ケイ素焼結体の窒素含有量は、150ppm以上である。

【0032】

以上のようにして得られる本発明の実施形態にかかるヒータ用炭化ケイ素焼結体は、好適には以下のような物性を有する。炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の、不純物元素の総含有量は5ppm未満である。密度は2.9g/cm³以上、さらに好ましい態様において3.00～3.15g/cm³である。曲げ強度は200MPa以上、さらに好ましい態様において220MPa以上である。

【0033】

本発明の原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケイ素源と非金属系焼結助剤、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられる不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量1ppm以下であることが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ずしもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、かつ、原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14～16の元素を除く元素をいう。

【0034】

以上、実施態様を挙げて説明してきたが、本発明は上記実施態様に限定されないことはいうまでもない。従って本発明の加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

【実施例】

【0035】

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0 0 3 6】

〔実施例 1 ～ 5〕〔比較例 1 ～ 3〕

炭化ケイ素反応焼結体の調製

前述の詳細な説明に記載された炭化ケイ素焼結体の製造方法に準じて、以下の条件下で炭化ケイ素焼結体を製造した。

【0 0 3 7】

(1) グリーン体を得る工程：炭化ケイ素粉末として、中心粒径 $5\ \mu\text{m}$ の高純度炭化ケイ素粉末（特開平 9 - 4 8 6 0 5 号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量 5 p p m 以下の炭化ケイ素 / 1 . 5 重量 % のシリカを含有）1 0 0 部に対して、水 4 0 部と、解膠剤 0 . 3 部と、バインダー 3 部を添加し、さらに 2 4 時間ボールミルで分散混合し、粘度 1 ポイズのスラリー状の混合粉体を得た。このスラリー状の混合粉体を長さ 1 3 0 mm、幅 1 0 mm、厚み 2 . 5 mm の石膏型に鑄込み、2 4 時間、2 2 °C で自然乾燥させてグリーン体を得た。

(2) 第 1 の加熱工程：得られたグリーン体を、内径 2 0 0 mm、高さ 8 0 mm の黒鉛製のるつぼ内で、圧力 - 1 a t m の真空雰囲気下で 6 0 0 °C まで 2 時間かけて昇温し、6 0 0 °C に 3 0 分間保持した。

(3) 第 2 の加熱工程：第 1 の加熱工程後、表 1 に示す実験条件下において加熱を行った。

得られた炭化ケイ素焼結体について、後に説明する基準に従って空隙率、窒素量、1 0 0 °C における抵抗 (A)、1 0 0 0 °C における抵抗 (B) を調べた。第 2 の加熱工程の実験条件並びに得られた実験結果を表 1 に示す。

【表 1】

| 条件 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| | 窒素 1500 | 窒素 1900 | 窒素 1800 | 窒素 1800 | 窒素 1800 | 窒素 1400 | 窒素 2000 | アルゴン 1800 |
| 雰囲気 | | | | | | | | |
| 加熱温度(°C) | 1 | 1 | 1 | 6 | 1 | 1 | 1 | 6 |
| 保持時間(Hr) | -0.1 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | 0.1 | -0.1 | -0.1 | -0.1 |
| 圧力(atm) | 28 | 30 | 28 | 28 | 28 | 26 | 33 | 28 |
| 空隙率(%) | 550 | 909 | 510 | 661 | 708 | 305 | 921 | 395 |
| 窒素量(ppm) | 0.031 | 0.028 | 0.029 | 0.025 | 0.027 | 0.08 | 0.021 | 0.62 |
| A:100°C抵抗 Ω cm | 0.028 | 0.026 | 0.027 | 0.021 | 0.022 | 0.001 | 0.037 | 0.0034 |
| B:1000°C抵抗 Ω cm | | | | 0.84 | 0.81 | 0.01 | 1.76 | 0.01 |
| B/A | 0.90 | 0.93 | 0.93 | | | | | |
| 備考 | グリーン体を真空雰囲気下、圧力 -1 (atm) で2時間かけて温度600°Cまで加熱し、30分間600°Cに保持した後に上記条件下で加熱して炭化ケイ素焼結体を得た。 | | | | | | | |

表 1

【0038】

〔実験結果〕

以上の実験結果より以下のことが分かった。

(1) 加熱温度について

加熱温度を除いて同一の条件で実施例 1 と比較例 1 の実験を行ったところ、実施例 1 の窒素量は 550 ppm であり、比較例 1 の窒素量は 305 ppm であった。このことより十分な窒素量を得るためには加熱温度が 1500°C 以上必要であることが分かった。

加熱温度を除いて同一の条件で実施例 2 と比較例 2 の実験を行ったところ、実施例 2 の窒素量は 909 ppm であり、抵抗比 (B/A) は 0.93 であった。一方、比較例 2 の窒素量は 921 ppm であり、抵抗比 (B/A) は 1.76 と高かった。このことより良

好な窒素量と抵抗比を得るためには加熱温度が 1 9 0 0 °C 以下である必要があることが分かった。

【0 0 3 9】

(2) 加熱雰囲気について

加熱雰囲気を除いて同一の条件で実施例 3 と比較例 3 を行ったところ、実施例 4 の窒素量は 6 6 1 p p m であり、比較例 3 の窒素量は 3 9 5 p p m であった。このことより良好な窒素量を得るためには窒素雰囲気において加熱する必要があることが分かった。

【0 0 4 0】

(3) 加熱時間、保持時間について

保持時間を除いて同一の実験条件で実施例 3 と実施例 4 を行ったところ、保持時間を 6 時間とした実施例 4 がより良好な窒素量を有していた。このことより、保持時間が長くなるほど窒素含有量が増加することが分かった。

【0 0 4 1】

(4) 加熱時間、圧力について

圧力を除いて同一の実験条件で実施例 3 と実施例 5 を行ったところ、圧力を 0. 1 a t m とした実施例 5 がより良好な窒素量を有していた。このことより、圧力を低くするほど窒素含有量が増加することが分かった。

【0 0 4 2】

〔評価基準〕

(1) 空隙率の測定 (%)

アルキメデス法に基づいて空隙率を測定した。

【0 0 4 3】

(2) 窒素量 (p p m)

レコ (L e c o) 社製、商品名「E F 4 0 0」の酸素・窒素分析装置を用いて窒素量を測定した。

【0 0 4 4】

(3) 1 0 0 °C 及び 1 0 0 0 °C における抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

図 1 に示すように、銅製の 2 つの電極 3 a、3 b と熱電対 8 を備えるサイリスタ式電流制御ヒータ電源 5 の電極 3 a、3 b に、長さ 1 3 0 mm、幅 1 0 mm、厚み 2. 5 mm の試験片 1 の両端 1 5 mm を挟んだ。そしてサイリスタ式電流制御ヒータ電源 5 より 1 V ~ 数 V の電圧を投入していき、一定温度 (1 0 0 °C 又は 1 0 0 0 °C) に達したときの電流を記録し、以下の式から各温度における抵抗値を求めた。

【0 0 4 5】

抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $R / (\text{長さ} \times \text{幅} \times \text{厚み})$

$R = \text{電圧} / \text{電流}$

【図面の簡単な説明】

【0 0 4 6】

【図 1】 図 1 は、試験片の抵抗の測定方法を示す概念図である。

【符号の説明】

【0 0 4 7】

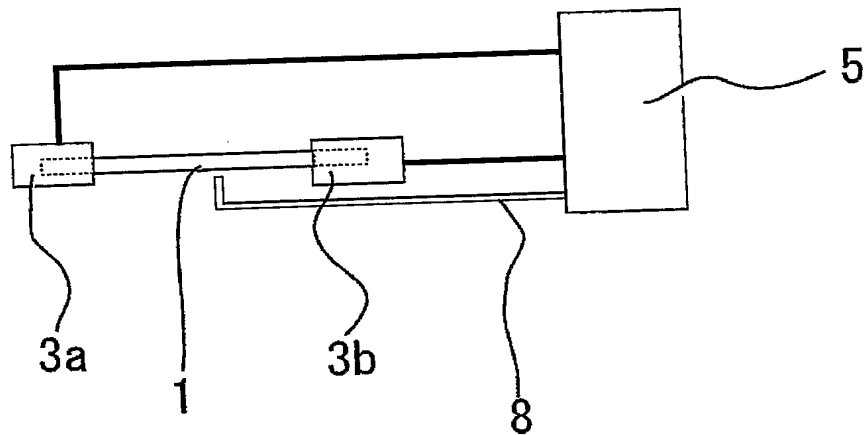
1 … 試験片

3 a、3 b … 電極

5 … サイリスタ式電流制御ヒータ電源

8 … 熱電対

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 温度依存性の小さいヒータ用部品としての炭化ケイ素焼結体及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】

炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解・分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、得られたグリーン体を真空雰囲気下 5 5 0 ℃ ～ 6 5 0 ℃ まで昇温する第1の加熱工程と、さらに N₂ ガス雰囲気下で温度 1 5 0 0 ℃ ～ 1 9 5 0 ℃ まで昇温した後、前記 N₂ ガス雰囲気下の温度条件に保持して炭化ケイ素焼結体を得る第2の加熱工程と、を有する N₂ 含量が 5 0 0 p p m 以上であるヒータ用炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 7 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン